



NEDERLAND

# OCTROOI

## Nr. 132984

KLASSE 53 c 6 a 2 (53 i 5).

Int. Cl. A 23 b 7/16, A 23 j 7/02.

LECIFRUIT N.V. te Amsterdam.

Werkwijze ter bereiding van een lecithine-emulsie, werkwijze voor het met een dunne laag van lecithine bedekken van geoogste vruchten, alsmede aldus behandelde geoogste vruchten.

Aanvraag Nr. 6413312, ingediend 16 november 1964, 15 uur 8 min; ter inzage gelegd (art. 22C R.O.W.) 17 mei 1966, openbaargemaakt (art. 25 R.O.W.) 15 juli 1971 onder bovenvermeld vetgedrukt nummer.

Gem.: Ir. W. P. M. M. van Gennip.

1

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van een lecithine-emulsie, waarbij lecithine wordt behandeld met een organisch oplosmiddel en een base. Tevens heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het met een dunne laag van lecithine bedekken van geoogste vruchten door hen in aanraking te brengen met een waterige lecithine-emulsie.

In het Belgische octrooischrift 446.777 is een werkwijze beschreven voor het verbeteren van de dispergeerbaarheid van lecithine en/of andere fosfatiden. Volgens deze bekende werkwijze wordt aan 1 kg gesmolten lecithine 50 cm<sup>3</sup> alcoholische loog toegevoegd (op basis van 96% alcohol), die 6 g NaOH bevat, waardoor de lecithine verzeepd wordt, en een gemakkelijk in water dispergeerbaar produkt wordt verkregen. Over neutralisatie van het met loog behandelde verzeepingsprodukt wordt niet gesproken. Als toepassingsgebied van deze emulsie is in het bijzonder de bakkerij genoemd. De bedoeling van deze bekende werkwijze is een goed dispergeerbaar produkt met een hoog lecithinegehalte te verkrijgen. De volgens deze bekende werkwijze gebruikte hoeveelheid behandelingsvloei-stof is in verhouding tot het fosfatide respectievelijk de lecithine gering.

Ten einde de houdbaarheid van vruchten te bevorderen is het bekend deze vruchten door middel van een lecithine-emulsie te voorzien van een dunne laag lecithine. Er bestaat dan ook voor dit doel een behoefte aan een goede, gemakkelijk en economisch te verwerken lecithine-emulsie.

Het volgens het Belgische octrooischrift 446.777 bereide lecithinepreparaat is hiervoor echter minder geschikt.

In het bijzonder in verband met de bestrijding van spot en scald (vlekvorming en bruinverkleuring van de schil) bij appels zijn proeven gedaan, die zijn gepubliceerd in het Jaarverslag van het Instituut voor Bewaring en Verwerking van Tuinbouwprodukten te Wageningen, 1961, blz. 45—48 en 73. Uit de bedoelde proeven blijkt, dat met een voor de gezondheid onschadelijke lecithine-emulsie gunstige resultaten verkregen kunnen worden. Bij de bedoelde proeven, welke zowel werden verricht met geoogste appels als ook in de boomgaard, werden de appels behandeld met een

2

1—2% lecithine-emulsie in een waterige alcoholische oplossing.

Blijkens het jaarverslag IBVT 1963, blz. 38, was de voor de praktijk het meest geschikte lecithine-emulsie ook toen nog niet gevonden.

Gebleken is, dat vooral de aard van de op de vruchten aangebrachte lecithinelaag van invloed is op het effect.

Om de behandelingsmethode economisch te houden, moet bij het onderdompelen van vruchten in de lecithine-emulsie zo weinig mogelijk lecithine worden verbruikt, terwijl toch een gesloten en gelijkmatige lecithine-omhulling om de vruchten moet worden verkregen. Verder moet de lecithine-emulsie stabiel blijven. Voorzover bij de bereiding van een onderdompelingsbad wordt uitgegaan van een geconcentreerde lecithine-emulsie, moet deze snel en gelijkmatig met water worden verdund.

De uitvinding beoogt een lecithine-emulsie te verschaffen, die aan de gestelde eisen beter voldoet, dan de emulsies, die bij de bovengenoemde proeven zijn gebruikt.

Volgens de uitvinding wordt een waterige lecithine-emulsie bereid doordat men aan lecithine 5—47 gew. % van een organisch oplosmiddel, berekend op het gewicht van de lecithine, toevoegt, waarbij een systeem met twee fasen ontstaat, daarna ten minste de fase, die de fosfatiden bevat, gedurende 5—90 minuten behandelt met een base, vervolgens met behulp van een zuur de pH-waarde van de emulsie instelt op 6,9—7,4 en ten slotte de aldus verkregen emulsie met water en/of met een mengsel van water en organisch oplosmiddel verdund tot een concentratie van 1—3 gew. % lecithine.

In de praktijk wordt bij voorkeur eerst een ongeveer 20% lecithine bevattende uitgangsemulsie bereid, welke dan door verdunning met water van ongeveer 1:10 bij kamertemperatuur tot de eigenlijke gebruiksemulsie kan worden verdund.

Bij voorkeur wordt lecithine van plantaardige herkomst gebruikt, dit in verband met de relatief lage prijs.

De grenzen van de pH-waarden zijn die zoals geme-ten met z.g. pH-papier fabrikaat Lyphan. Bij meting

Verkrijgbaar bij het Bureau voor de Industriële Eigendom te 's-Gravenhage — Prijs per exemplaar f 3,—

met een elektrofactmeter met glaselektrode zijn deze waarden hoger, nl. 8,0—8,5.

Bij de bereiding van de uitgangsecithine-emulsie volgens de uitvinding worden door de toevoeging van het organische oplosmiddel de fosfatiden in hoofdzaak in een afzonderlijke laag gescheiden van de andere componenten, en worden ten minste deze fosfatiden kortstondig aan een hydrolyse met een base onderworpen, waarna met zuur de pH-waarde op 6,9—7,4 wordt ingesteld.

De behandeling kan zodanig worden uitgevoerd, dat alleen de laag, die de fosfatiden bevat, wordt gehydrolyseerd. Men kan echter ook de voor de hydrolyse te gebruiken base toevoegen aan het uit twee lagen bestaande systeem, dat dan in zijn geheel tot de lecithine-emulsie kan worden verwerkt.

Als oplosmiddel wordt bij voorkeur een als oplosmiddel bekende alcohol, meer in het bijzonder 96%-ige ethylalcohol, gebruikt.

Bijvoorbeeld wordt een hoeveelheid van 2 kg handelslecithine, dat in het algemeen ongeveer 65% fosfatiden en 35% neutrale lipoiden bevat, gedurende 10 minuten op een waterbad van 50° C verhit en geroerd met een ongeveer gelijke gewichtshoeveelheid 96%-ige ethylalcohol. Daarbij ontstaan twee lagen, waarvan de onderste in hoofdzaak de fosfatiden bevat en de bovenlaag de vrije vetzuren en de lipoiden. Onder roeren wordt aan dit systeem ongeveer 2 liter 0,5 N ammoniumhydroxyde toegevoegd. Men krijgt aldus een dikke homogene vloeistof, die na enkele minuten met behulp van 1 N zoutzuur op een pH-waarde van 6,9—7,4 wordt gebracht. Na toevoeging van een kleine hoeveelheid water krijgt men een zeer stabiele, ook na wekenlang bewaren niet uitzakkende emulsie, welke bij kamertemperatuur bij verdunnen met water of een met 1—3%-ige lecithine-emulsie kan geven.

Aan een dergelijke sterk verdunde lecithine-emulsie worden, doordat de lecithine hecht aan de in de emulsie gedompelde vruchten, steeds lecithinedeeltjes onttrokken, zodat ten slotte een lecithine-arm restant overblijft, terwijl de lecithine zich als een goed functionerende laag om de vruchten heeft afgezet.

Dat vooral de kortstondige hydrolyse van de door de behandeling met het organische oplosmiddel in de onderlaag aanwezige fosfatiden, welke eventueel ook bij kamertemperatuur kan worden uitgevoerd, van bijzonder belang is, blijkt uit de navolgende proef.

Wanneer uitsluitend de bovenlaag op de beschreven wijze met ammoniumhydroxyde wordt gehydrolyseerd en dan wordt gemengd met een mengsel van lecithine en organisch oplosmiddel, vormt zich slechts een instabiele, spoedig uitzakkende emulsie. Wordt echter op overeenkomstige wijze gehandeld met de gehydrolyseerde onderlaag, dan krijgt men wel een stabiele, goed vloeibare emulsie. Omdat de onderlaag in hoofdzaak de door het oplosmiddel vrijgemaakte fosfatiden bevat, wijst dit erop, dat juist de hydrolyse van de fosfatiden de stabiliteit van de lecithine-emulsie bevordert.

Ook wanneer niet voldoende organisch oplosmiddel, zoals alcohol, aan de lecithine wordt toegevoegd om de beschreven twee lagen te vormen, kan men niet tot de gewenste stabiele, goed verdunbare en dan stabiel blijvende lecithine-emulsie komen.

Voor de uitvinding is dus essentieel, dat in de uiteindelijke lecithine-emulsie een na scheiding met behulp van het organische oplosmiddel vrijgemaakt fosfatide aanwezig is, dat kortstondig is gehydrolyseerd. Daartoe zou dus alleen de bovenbeschreven onderlaag gebruikt kunnen worden.

Van belang is verder de genoemde instelling van de pH-waarde. Het iso-elektrische punt van lecithine is 6,7. Is de pH-waarde hoger, dan is het lecithinedeeltje negatief geladen en staat onder invloed van het door de base als kation ingebrachte tegen-ion. De pH-waarde

mag niet te hoog worden gekozen, omdat dan in de emulsie de hydrolyse zou doorgaan. Bij de boven het iso-elektrische punt van de lecithine gelegen pH-waarde zijn de lecithinemoleculen nog als buffer werkzaam, hetgeen de stabiliteit van de emulsie ten goede komt.

Het gebruik van ammoniumhydroxyde verdient om verschillende redenen, zoals die van smaak, de voorkeur boven andere, eveneens bruikbare basen, welke 10 positieve tegenionen geven.

Bij proeven is gebleken, dat in de onderstaande reeks de bruikbaarheid van de verschillende basen afneemt met afnemende straal van het kation:

15	NH <sub>4</sub> OH	1,71 Å
	CaOH	1,69 Å
	KOH	1,33 Å
	NaOH	0,95 Å
	LiOH	0,60 Å

Basen met positieve ionen met de grootste straal zijn dus voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding het meest geschikt. Met ammoniumhydroxyde bereide emulsies zijn zeer stabiel en geven een zware dekking, dus een betrekkelijk dikke lecithinehuid; deze emulsies kunnen nog verder worden verdund en geven ook dan nog een bruikbare dekking. Het ammonium-ion is het minste aggressief en het laat bij de hydrolyse de polaire groep van het fosfolipide beter intact, hetgeen de emulsievorming en de stabiliteit ten goede komt. Men kan verder naar verhouding een kleinere hoeveelheid ammonium-ion toevoegen, hetgeen economisch is en bovendien minder aanleiding kan geven tot smaakbeïnvloeding.

Een eventueel te slijmerige emulsie, overblijvende na de hydrolyse, kan met oplosmiddel, in het bijzonder met alcohol, verder worden verdund. Bij de eindverdunning, ten einde een 1—3%-s lecithine-emulsie te krijgen, kan uitsluitend water of een met water verdunde alcohol worden gebruikt.

De viscositeit van de 20%-ige lecithine-emulsie blijkt af te hangen van de hoeveelheid voor de hydrolyse toegevoegde base en van de aard, derhalve de grootte van het z.g. tegen-ion van de gebruikte base.

Het slijmerig worden van de 20%-ige emulsie blijkt geen gevolg te zijn van verder voortschrijdende hydrolyse. Bij verlenging van de hydrolysetijd van 5 min tot 20 min met NH<sub>4</sub>OH en met KOH bleef de emulsie goed vloeibaar, terwijl met NaOH na 5 min een dikke 50 slijmerige emulsie ontstond.

Uitgaande van steeds 20 g handelslecithine, 20 cm<sup>3</sup> 96%-s ethanol en 20 cm<sup>3</sup> water werden onder gebruikmaking van verschillende basen in verschillende hoeveelheden, doch overigens onder steeds dezelfde omstandigheden, waarbij met 1 N HCl de pH op 7,2 werd ingesteld, de volgende emulsies E1 t/m E8 bereid:

- E1 met 20 cm<sup>3</sup> 0,46 N NH<sub>4</sub>OH: goed vloeibare emulsie.
- 60 E2 met 8 cm<sup>3</sup> 0,46 N NH<sub>4</sub>OH: goed vloeibare emulsie.
- E3 met 2 cm<sup>3</sup> 0,46 N NH<sub>4</sub>OH: slijmerige emulsie.
- E4 met 10 cm<sup>3</sup> 0,46 N KOH: slijmerige emulsie.
- 65 E5 met 20 cm<sup>3</sup> 0,46 N KOH: goed vloeibare emulsie.
- E6 met 20 cm<sup>3</sup> 0,46 N NaOH: dikke slijmerige emulsie.
- E7 zonder loogtoevoeging: slijmerige emulsie.
- E8 zonder loog maar met 1 cm<sup>3</sup> emulgator 60-B<sup>1)</sup>: dikke slijmerige emulsie.

De emulsies E1—E8 waren na verdunning met 9 delen leidingwater of met een alcohol-watmengsel na

1) Emulgator 60-B is Niticel en bevat als voornaamste bestanddeel oliezuur en triëthylamine.

14 dagen nog stabiel, waarbij terzake van de emulsievorming het volgende geldt:

- E1 geeft snelle emulsievorming bij verdunning.
- E2 idem
- E3 geeft na even schudden goede emulsie.
- E4 geeft na krachtig schudden goede emulsie.
- E5 geeft na even schudden goede emulsie.
- E6 idem
- E7 idem
- E8 geeft na krachtig schudden goede emulsie.

De slijmerige emulsies laten zich dus minder vlot verdunnen met water dan de goed vloeibare uitgangsemulsies.

Voorts werd het dekkend vermogen van enige van de bovengenoemde emulsies onderzocht.

Daartoe werd telkens een tomaat gedurende 30 seconden gedompeld in een 2% 's waterige lecithine-emulsie, waarna aan de lucht werd gedroogd.

Dit leidde tot de navolgende waarnemingen:

Emulsie	Laagdikte	Dekking
E1	dun	volledige, licht glanzende dekking
E2	dun	volledige, licht glanzende dekking
E6	dun	onvolledige vlekkerige dekking
E7	—	zeer onvolledige dekking
E8	dun	onvolledige vlekkerige dekking
E7 (in 30% alcohol)	zeer dun	volledige heel licht glanzende dekking
E1 (na 60 sec dompelen)	dun	volledige sterk glanzende dekking

Aanvraag Nr. 6413312

De dekking van 2% 's emulsies, verkregen door verdunnen met water uit vloeibare uitgangsemulsies, is iets zwaarder dan die van een 2% 's emulsie in 30%-ige alcohol.

- 5 Aan de emulsies volgens de uitvinding kunnen ter verbetering van de houdbaarheid desgewenst nog schimmel- en/of bacteriëwerende stoffen worden toegevoegd.

10

## Conclusies.

1. Werkwijze ter bereiding van een lecithine-emulsie, 15 waarbij lecithine wordt behandeld met een organisch oplosmiddel en een base, met het kenmerk, dat men aan lecithine 5—47 gew.% van een organisch oplosmiddel, berekend op het gewicht van de lecithine, toevoegt, waarbij een systeem met twee fasen ontstaat, 20 daarna ten minste de fase, die de fosfatiden bevat, gedurende 5—90 minuten behandelt met een base, vervolgens met behulp van een zuur de pH-waarde van de emulsie instelt op 6,9—7,4 en ten slotte de aldus verkregen emulsie met water en/of met een mengsel van 25 water en organisch oplosmiddel verdunt tot een concentratie van 1—3 gew.% lecithine.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men gelijke gewichtsdelens lecithine en ethanol bij 50° C mengt, na vorming van twee lagen een zelfde ge- 30 wichtshoeveelheid 0,46 N ammonia toevoegt, en na 5 min met zoutzuur de pH-waarde van de emulsie op 6,9—7,4 instelt.

3. Werkwijze voor het met een dunne laag van lecithine bedekken van geoogste vruchten door hen in aan- 35 raking te brengen met een waterige lecithine-emulsie, die een organisch oplosmiddel bevat, met het kenmerk, dat men daartoe een lecithine-emulsie gebruikt, die is verkregen volgens conclusies 1 en 2.

4. Geoogste vruchten, behandeld volgens conclu- 40 sie 3.